

[TRANSLATION]

**KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Patent Application No. 10-2003-0048538

Date of Application: July 16, 2003

Applicant(s): KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS

August 18, 2003

COMMISSIONER (sealed)

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0048538  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 16일  
Date of Application JUL 16, 2003

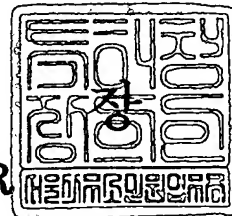
출원인 : 한국기계연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS



2003      년    08      월    18      일

특      허      청

COMMISSIONER





## 【서지사항】

|            |   |
|------------|---|
| 【서류명】      | 특허출원서   |
| 【권리구분】     | 특허  |
| 【수신처】      | 특허청장  |
| 【제출일자】     | 2003.07.16  |
| 【발명의 명칭】   | 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스 및 그 제조방법  |
| 【발명의 영문명칭】 | Highly Porous Ceramics Fabricated From Preceramic Polymers And Expandable Microspheres, And The Producing Method The Same |
| 【출원인】      |   |
| 【명칭】       | 한국기계연구원   |
| 【출원인코드】    | 3-1999-902348-1   |
| 【대리인】      |   |
| 【성명】       | 홍성철   |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000611-7   |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-029437-5   |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 김영욱   |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,YOUNG-WOOK  |
| 【주민등록번호】   | 580925-1025412  |
| 【우편번호】     | 130-082   |
| 【주소】       | 서울특별시 동대문구 이문2동 425 삼성아파트 104-601   |
| 【국적】       | KR  |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 김해두   |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,HAZ-D00   |
| 【주민등록번호】   | 540405-1041729  |
| 【우편번호】     | 641-180   |
| 【주소】       | 경상남도 창원시 반림동 현대아파트 104-506  |
| 【국적】       | KR  |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 김신한   |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,SHIN-HAN  |



1020030048538

출력 일자: 2003/8/20

|            |   |
|------------|---|
| 【주민등록번호】   | 741222-1639330  |
| 【우편번호】     | 153-039   |
| 【주소】       | 서울특별시 금천구 시흥본동 881-20 희명빌라 301                                    |
| 【국적】       | KR  |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 박철범   |
| 【성명의 영문표기】 | PARK,CHUL B.  |
| 【주소】       | 캐나다 온타리오 엠8엑스 1제이5 에토비코크, 윌거로드 44                                 |
| 【주소의 영문표기】 | 44 Wilgar Road, Etobicoke, Ontario M8X 1J5 Canada                 |
| 【국적】       | CA  |
| 【심사청구】     | 청구  |
| 【취지】       | 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인<br>홍성철 (인) |
| 【수수료】      |   |
| 【기본출원료】    | 20 면 29,000 원   |
| 【가산출원료】    | 10 면 10,000 원   |
| 【우선권주장료】   | 0 건 0 원   |
| 【심사청구료】    | 11 항 461,000 원  |
| 【합계】       | 500,000 원   |
| 【감면사유】     | 정부출연연구기관  |
| 【감면후 수수료】  | 250,000 원   |

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 기공율이 60% 이상이고, 기공밀도가  $10^9$ 개/cm<sup>3</sup> 이상인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 고분자 세라믹전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 균일하게 혼합하거나, 고분자 세라믹전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구를 균일하게 혼합하여 이를 성형하여 성형체를 제조하는 단계와; 상기 성형체를 가열하여 팽창시키는 단계와; 상기 팽창된 성형체를 경화시키는 단계와; 상기 경화된 성형체를 가열하여 열분해하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법을 제공한다.

이와 같이, 본 발명은 통상의 다공질 세라믹스 소재에 비하여 기공율이 높고, 기공 밀도가 높아서, 각종 고온용 구조재료, 고온로용 치구(Kiln Furniture), 방탄재료, 충격 흡수재, 단열재료, 내화물, 경량 구조재 등의 분야에 적합하게 응용하여 쓰일 수 있는 효과가 있다.

## 【대표도】

도 2

## 【색인어】

고분자세라믹전구체, 중공형 미세구, 다공질세라믹스, 기공율

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법{Highly Porous Ceramics Fabricated From Preceramic Polymers And Expandable Microspheres, And The Producing Method The Same}

## 【도면의 간단한 설명】

도1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 도시한 공정도;

도 2는 본 발명에 따른 팽창 가능한 미세구와 세라믹분말 및 고분자 세라믹 전구체로부터 제조된 발명에 5의 고기공율 다공질 세라믹스 소재의 전자현미경 사진도;

도 3은 본 발명에 따른 팽창 가능한 미세구와 세라믹분말 및 고분자 세라믹 전구체로부터 제조된 발명에 8의 고기공율 다공질 세라믹스 소재의 전자현미경 사진도이다.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기공율이 60% 이상으로 고기공율을 갖고, 기공밀도가  $10^9$ 개/ $\text{cm}^3$  이상인 것을 특징으로 하며, 기공의 크기와 그 분포가 균일하며 기공율의 제어가 용이하여, 각종 구조재료나 내화물, 고온로용 치구, 단열재, 충격흡수재, 방탄재, 경량구조재 등에 적합하게 사용될 수 있는 팽창 가능

한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것이다.

- <5> 일반적으로, 다공질 세라믹스는 각종 고온용 구조재료나 고온용 내화물, 고온로용 치구, 충격흡수재, 방탄재, 경량구조재, 단열재 등 광범위하게 사용되고 있는 소재이다.
- <6> 그런데, 이러한 다공질 세라믹스 소재에 포함된 기공의 기공율이 낮으면 단열 특성이 저하되고, 비강도(소재의 단위 무게당 강도; Specific Strength)가 저하되며, 다공질 세라믹스 소재에서 소재 절감 효과가 저하되는 단점을 갖고 있다.
- <7> 또한 다공질 세라믹스 소재에 포함된 기공 크기의 편차가 크거나, 그 분포가 불균일할 때에는, 소재에 가해지는 응력 역시 소재 전체에 걸쳐 균일하게 배분되는 것이 아니라, 기공이 밀집된 취약한 부분에 집중되므로, 강도가 저하되고, 강도 분포가 불균일하게 된다.
- <8> 또한 단열재 및 내화물로 사용되는 경우에 다공질 세라믹스 소재에 포함된 기공의 크기의 편차가 크거나, 그 분포가 불균일할 때에는, 열전달 특성이 달라져서, 열의 분포가 불균일하게 된다.
- <9> 따라서, 다공질 세라믹스 소재에 있어, 기공율의 증가 및 기공의 분포와 크기의 균일화는 성능 향상 및 품질향상을 위해 중요한 과제가 된다.
- <10> 일반적으로 다공질 세라믹스 소재의 제조 공정으로는, 크게 두 가지 방법으로 구분할 수 있다.
- <11> 첫 번째로는, 세라믹스에 열분해성 물질 또는 휘발성 물질을 첨가하여 혼합하고, 이 혼합물 중의 열분해성 물질을 열분해 시켜, 열분해 시 방출되는 기체를 이용하여 기

공을 형성하거나, 또는 휘발성 성분을 휘발시켜 휘발하는 기체를 이용하여 기공을 형성함으로써, 다공질 세라믹스 소재를 제조하는 방법이 있다. 이러한 방법으로는, 미국특허 제5,358,910호 및 미국특허 제5,750,449에 개시되어 있는 방법이 대표적이다.

<12> 이를 요약하면, 먼저 세라믹과 고분자 세라믹 전구체를 볼밀링 등을 통하여 혼합한 뒤, 상기 혼합물을 소정 형상의 성형체로 만들고, 상기 성형체에 열을 가하게 되면, 성형체의 고분자 세라믹 전구체 성분 중 연소성 물질은 연소되고, 휘발성 물질은 휘발되는 이른바 열분해 반응이 일어나게 된다. 한편, 성형체 중의 세라믹 성분은 열을 받아 소결되고, 상기 고분자 성분의 휘발성 물질이 휘발하고 남은 자리는 기공이 형성되므로, 다공질 세라믹스가 만들어진다.

<13> 이러한 공정은 고분자 성분의 함량이 50% 이상이면 성형체의 열분해 공정 도중 고분자의 연화(Softening) 및 열분해에 의해 성형체의 형상이 허물어지는 단점을 갖고 있고, 가공율 70% 보다 높은 고기공율 다공질 세라믹 소재는 제조하기 어렵다는 단점을 갖고 있다. 또한 기공의 분포가 균일하지 않고 기공 크기를 소재 특성에 맞게 제어하는 것도 곤란하다.

<14> 두 번째로는 세라믹스의 소결성을 저하시킴으로써, 다공질 세라믹스를 제조하는 방법이 있다.

<15> 이는 다시 두 가지 방법으로 나눌 수 있는데, 먼저 세라믹스의 소결조건, 예컨대 소결온도를 적정 소결온도 이하로 소결하여 세라믹스의 상대 밀도를 낮춤으로써, 기공이 보다 많이 형성되도록 하는 방법이 있다. 하지만, 이 방법에 의해 제조된 다공질 세라믹스는 최적 소결 조건으로 소결되지 않았으므로, 강도 등 기계적 특성이 현저하게 저하된다는 문제점이 있다.

- <16> 또한, 미국특허 제6,214,078호에 개시되어 있는 발명과 같이, 세라믹스 원료에서 입자 크기가 상대적으로 큰 입자와 상대적으로 작은 입자를 혼합하여, 소정 형상의 성형체를 제조하고, 열을 가하여 소결을 시키면, 큰 입자는 소결의 구동력으로 작용하는 입자 표면에너지가 상대적으로 작아서 소결을 방해하고, 작은 입자는 증기압(Vapor Pressure)이 높아 승화하여, 상대적으로 큰 입자 위에 응축됨으로서, 상대밀도는 저하되고, 기공이 형성되어 다공질 세라믹스가 제조된다. 그러나 이 방법 역시 기공율 50% 이상의 다공질 세라믹스를 제조하기가 어렵다는 단점을 갖고 있고, 기공의 크기가 불균질하다는 문제점이 있다.
- <17> 한편, 세라믹스에 관한 발명은 아니지만, 미국 특허 제 5,158,986호 및 5,334,356호에서는 다공질 고분자 플라스틱 재료를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- <18> 상기 방법은 초임계 유체 상태(Supercritical State)의 CO<sub>2</sub>를 고분자 플라스틱 재료에 포화상태까지 도입하고, 갑자기 압력을 낮추어 고분자 플라스틱 재료로부터 과포화된 CO<sub>2</sub>를 용출시킴으로서, 용출된 CO<sub>2</sub>가 미세기공을 형성하여 미세다공질 플라스틱 재료를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <19> 상기 방법은 기공형성의 매체로 초임계 상태의 CO<sub>2</sub>를 사용하여 재료 전체에 걸쳐 기공이 비교적 균일하게 분포되는 미세다공질 플라스틱을 제조할 수 있다.
- <20> 그러나 상기 특허는 세라믹은 CO<sub>2</sub>의 용해도가 거의 없으므로 세라믹에 직접 적용될 수 없고, 또한 고분자 물질을 압력용기에서 포화시키고, 압력을 다시 낮추는 공정, 경화 공정, 열분해 공정 등 복잡한 공정이 포함 된다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21>       상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 고분자 세라믹 전구체와 팽창 가능한 중공형 미세구를 혼합하여 성형체를 제조하고, 대기압(1기압)에서 팽창공정 및 경화 공정, 열분해 공정을 거침으로 기공율이 60% 이상으로 고기공율이고, 기공이 소재 전체에 균일하게 분포하며, 기공 밀도가  $10^9$ 개/cm<sup>3</sup> 이상인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<22>       본 발명자들은 종래 기술의 단점을 극복하기 위하여 연구한 결과, 고분자 세라믹 전구체에 팽창 가능한 중공형 미세구를 혼합하여 제조된 성형체 또는 고분자 세라믹 전구체에 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 혼합하여 제조된 성형체를 110~200℃에서 가열함으로써 중공형 미세구가 팽창하여 소재 전체에 균일하게 분포된 기공을 형성하고, 경화 및 열분해 공정을 거침으로 기공율이 60% 이상이고, 기공 밀도가  $10^9$ 개/cm<sup>3</sup> 이상이며, 기공의 분포가 균일한 고기공율 다공질 세라믹 소재가 얻어 진다는 사실을 알아내었다.

<23>       고분자 세라믹 전구체란 세라믹 성분과 휘발 성분으로 이루어지며, 열처리에 의해 궁극적으로 세라믹으로 변환되는 고분자재료를 말한다.

<24>       팽창 가능한 중공형 미세구란 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, Pmma)로 구성된 피막(Shell)과 피막 내부에 팽창의 매개체로서 이소부탄(Isobuthane) 또는 이소펜탄(Iospentane)을 포함하는 직경 6~12 $\mu$ m의 구형 소재이고, 대기압에서

110~200℃로 가열하면, 폴리메틸메스아크릴레이트 피막은 연화되고, 내부의 이소부탄 또는 이소펜탄은 부피가 팽창하여 직경 10~50 $\mu$ m의 구형 소재를 형성하는 재료를 말한다.

<25> 본 발명자는 상기 고분자 세라믹 전구체와 팽창 가능한 중공형 미세구를 혼합하거나 상기 고분자 세라믹 전구체와 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 혼합하여 통상의 성형 방법으로 성형체를 제조하고, 상기 성형체를 1기압에서, 세라믹 전구체의 연화 온도 이상으로, 세라믹 전구체의 종류에 따라 110~200℃ 범위에서 가열함으로써 세라믹 전구체는 연화되고, 중공형 미세구는 팽창하여, 기공이 세라믹 전구체내에 균일하게 분포된 다공질 세라믹 전구체를 형성하게 되며, 이러한 세라믹 전구체 다공질 소재를 경화시키고, 열분해 공정을 거침으로서 기공이 균일하게 분포된 고기공율 다공질 세라믹스를 제조할 수 있음을 발견하였다.

<26> 특히, 본 발명은 압력을 사용하지 않고, 1기압 조건에서 기공이 균일하게 분포된 다공질 세라믹스를 제조하고, 기공율이 60% 이상으로 고기공율이며, 기공 밀도가 10<sup>9</sup>개/cm<sup>3</sup> 이상으로 매우 높고, 또한 소결 공정이 필요 없이 고분자 세라믹 전구체의 열분해 공정만으로 1500℃ 이하의 비교적 저온에서 간단한 공정으로 다공질 세라믹스를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

<27> 본 발명은 상기와 같은 기술적 사상에 바탕을 둔 것으로서, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 먼저, 고분자 세라믹 전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 균일하게 혼합하고 이를 성형하여 성형체를 제조하는 단계와; 상기 성형체를 가열하여 팽창시키는 단계와; 상기 팽창된 성형체를 경화시키는 단계와; 상기 경화된 성형체를 가열하여 열분해하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세



구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

<28> 또한, 본 발명은 상기 세라믹 분말은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WC}$  중에서 선택되는 하나 이상의 물질 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공하게 되며,

<29> 또한, 본 발명은 상기 세라믹분말이 출발원료 전체 중량의 50% 이하가 되도록 포함하는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

<30> 한편, 본 발명은 고분자 세라믹전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구를 균일하게 혼합하고 이를 성형하여 성형체를 제조하는 단계와; 상기 제조된 성형체를 가열하여 성형체를 팽창시키는 단계와; 상기 팽창된 성형체를 경화시키는 단계와; 상기 경화된 성형체를 가열하여 열분해하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

<31> 또한, 본 발명은 상기 성형체를 팽창시키는 단계에서 상기 고분자 세라믹 전구체의 연화온도와 용융온도 사이의 온도범위인  $110\sim 200^\circ\text{C}$ 로 가열하여 팽창 가능한 중공형 미세구를 팽창시키는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공하게 되며,

- <32> 또한, 본 발명은 상기 이용되는 고분자 세라믹 전구체가 폴리카보실란, 폴리실록센, 폴리실라잔 중에서 선택되는 하나 이상의 물질 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공한다.
- <33> 또한, 본 발명은 상기 고분자 세라믹 전구체 분말은 출발원료 전체 중량의 20% 이상 포함되는 것을 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공한다.
- <34> 또한, 본 발명은 상기 팽창 가능한 중공형 미세구가 출발원료 전체 중량의 20% 이상 포함되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공하게 되며,
- <35> 또한, 본 발명은 상기 이용되는 팽창 가능한 중공형 미세구는 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)로 구성된 피막(Shell)과, 상기 피막 내부공간에 팽창의 매개체로서 이소부탄(Isobuthane) 또는 이소펜탄(Iospentane) 기체가 포함된 평균직경 6~12 $\mu$ m의 중공형 구형소재이면서, 대기압에서 110~200℃로 가열하면 피막은 연화되고, 내부의 기체상의 부피가 팽창하여 평균직경 10~50 $\mu$ m의 중공형 구형소재로 팽창하는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법을 제공하게 된다.
- <36> 한편, 본 발명은 상기한 각각의 제조방법에 의하여 제조되어 기공율이 60% 이상이고, 기공밀도가 10<sup>9</sup>개/cm<sup>3</sup> 이상인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스를 제공하게 된다.

- <37> 이하에서는, 본 발명의 다공질 세라믹 소재 제조방법 및 그 소재에 대하여 자세하게 설명한다.
- <38> 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 고기공율 다공질 세라믹스 소재의 제조방법의 공정을 도시한 공정도이다.
- <39> 도 1a 및 도 1b에서 도시된 바와 같이, 본 발명의 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 위한 첫 번째 공정은, 출발원료를 균일하게 혼합하여 성형하는 공정이다.
- <40> 출발원료에는 고기공율 다공질 세라믹스 소재의 원료가 되는 고분자 세라믹 전구체가 필수적으로 포함되어야 한다. 고기공율 다공질 세라믹스의 원료로서 사용되는 중요한 고분자 세라믹 전구체로서는 예컨대, 폴리카보실란(Polycarbosilane), 폴리실록센(Polysiloxane), 폴리실라잔(Polysilazane) 등이 있다. 상기 고분자 세라믹 전구체들은 모두 실리콘(Si)이 포함되어 있다는 공통점이 있다. 상기 세라믹 전구체는 분말형태로 출발원료 중에 포함되며, 상기 분말은 통상  $44\mu\text{m}$  이하의 미세한 분말인 것이 좋으며, 원하는 소재의 특성에 따라 한 가지 이상의 고분자 세라믹 전구체 분말이 동시에 첨가될 수도 있다.
- <41> 출발원료에는 또한 팽창 가능한 중공형 미세구가 필수적으로 포함되어야 한다. 팽창 가능한 중공형 미세구는 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, Pmma) 로 구성된 피막(Shell)과 피막 내부에 팽창의 매개체로서 이소부탄(Isobuthane) 또는 이소펜탄(Iospentane)을 포함하는 직경  $6\sim 12\mu\text{m}$ 의 구형 소재이다.

- <42> 출발원료에는 또한 세라믹 분말이 포함된다. 물론 상술한 바와 같이, 세라믹 분말 없이 순수한 고분자 세라믹 전구체와 팽창 가능한 중공형 미세구만을 출발원료로 할 수 있다.
- <43> 상기 세라믹 분말은 충전재(Filler)로서, 열분해 공정 동안에 성형체로부터 고분자 세라믹 전구체의 분해에 기인하여 방출되는 기체의 방출을 돕고, 과도한 수축을 억제하는 역할을 하며, 충전재로서 첨가되는 주요한 세라믹 분말 성분으로는 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> 등이 있다.
- <44> 상기 세라믹 분말은 또한 다공질 세라믹스의 조성을 변화시키기 위한 목적으로 첨가될 수 있다. 조성을 변화시키기 위해 첨가되는 주요한 세라믹 분말 성분으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, SiC, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, TiN, MoSi<sub>2</sub>, WC 등이 있으며, 원하는 소재의 특성에 따라 한 가지 이상의 세라믹 분말이 동시에 첨가될 수도 있다.
- <45> 상기 출발원료 중에서 고분자 세라믹 전구체는 출발원료 전체 중량의 적어도 20% 이상을 포함 하는 것이 좋다. 왜냐하면 고분자 세라믹 전구체는 팽창 공정시, 연화되어 팽창 가능한 중공형 미세구와 충전재를 결합시키는 역할을 하는데, 고분자 세라믹 전구체가 출발원료 전체 중량의 20% 미만 일 때는 팽창 공정시, 팽창 가능한 중공형 미세구와 세라믹 분말을 단단히 잡아주는 결합력이 너무 약해서 팽창 공정을 마친 후, 후속 공정인 경화 공정을 수행하고자 할 때, 시편을 취급할 수 없을 정도로 강도가 낮기 때문이다.
- <46> 또한 상기 팽창 가능한 중공형 미세구는 출발원료 전체 중량의 20% 이상을 포함 하는 것이 바람직한데, 이는 팽창 가능한 중공형 미세구의 함량이 출발원료 전체 중량의 20% 미만 일 때는 제조된 다공질 세라믹스 소재의 기공율이 60% 미만이 되기 때문이다.

- <47> 또한 충전재 또는 조성을 변화시키기 위해 첨가하는 세라믹 분말은 출발원료 전체 중량의 50% 이하로 포함 되는 것이 바람직한데, 이는 세라믹 분말의 성분이 50%를 초과 하여 첨가되면, 세라믹 분말은 중공형 미세구의 팽창 온도에서 연화되지 않으므로, 중공형 미세구의 팽창을 억제하여, 기공율 60% 이상의 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 어렵기 때문이다.
- <48> 한편, 고분자 세라믹 전구체를 경화시키는 공정에서 경화 시간을 단축시키기 위해 경화재의 첨가가 필요한 경우가 있다. 예를 들어 폴리카보실란이나 폴리실라잔의 경우에 대기중의 산소에 의해 경화시키는 것이 가능하고, 폴리실록센의 경우에 천천히 가열함으로써 탈수 반응을 일으켜 경화시키는 것이 가능하다.
- <49> 따라서 경화재의 첨가가 필수적인 것은 아니지만, 폴리실록센의 경우 천천히 가열시켜 경화시키는 경우에 경화공정에 걸리는 시간이 36시간 이상으로 길다는 단점이 있기 때문에 이런 경우에 경화재를 첨가하면 경화공정에 걸리는 시간을 6시간 이내로 단축하는 것이 가능하다.
- <50> 폴리실록센의 경화재로서, 예컨대 에톡시실란(Ethoxysilanes) 또는 메티메톡시실란(Methymethoxysilanes) 등이 있다.
- <51> 경화재를 첨가하는 경우에는 팽창공정을 마친 후, 팽창된 성형체에 경화재를 상온에서 도포(Brushing)하는 방법으로 첨가하는 것이 바람직하다. 경화재의 중량은 고분자 세라믹 전구체 전체 중량의 5% 이하인 것이 바람직하다. 왜냐하면 고분자 세라믹 전구체 중량의 5%를 초과하여 경화재가 첨가되면, 경화재의 급속한 경화에 기인하여 기공 구조가 손상될 가능성이 크기 때문이다.

- <52> 본 발명의 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 위하여, 고분자 세라믹 전구체와 중공형 미세구 및 세라믹 분말 또는 고분자 세라믹 전구체와 중공형 미세구로 이루어진 출발원료를 균일하게 혼합하여야한다. 상기 출발원료를 통상의 혼합공정, 예컨대 볼 밀링공정에 의하여 충분히 균일하게 혼합한다.
- <53> 혼합공정에서 균일하게 혼합된 원료 혼합물은, 통상의 성형공정으로 소정 형상의 성형체로 성형한다. 즉, 상기 원료 혼합물을 일반적으로 쓰이는 일축가압성형 공정 또는 정수압성형공정(Cold Isostatic Pressing) 으로 성형한다. 그러나 이러한 성형 방법 외에도 필요에 따라 압출성형 또는 사출성형과 같은 성형공정을 사용할 수도 있다.
- <54> 본 발명에 따른 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 위한 두 번째 공정은, 상기 혼합 및 성형 공정에서 소정의 형상으로 성형된 성형체를 가열기 또는 통상의 건조기에 넣은 후, 소정 온도로 가열하여, 고분자 세라믹 전구체를 연화시키고, 동시에 팽창 가능한 중공형 미세구를 팽창시키는 공정이다.
- <55> 상기 팽창 공정에서 가열 온도는 110℃ 이상, 200℃ 이하의 온도에서 가열하는 것이 바람직하다. 110℃ 미만에서는 팽창 가능한 중공형 미세구가 충분히 팽창하지 않으며, 200℃ 보다 높은 온도에서는 팽창 가능한 중공형 미세구의 피막 부분인 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)의 점도가 너무 낮아져서, 중공형 미세구의 피막 내부에 팽창의 매개체로서 존재하는 이소부탄(Isobuthane) 또는 이소펜탄(Iospentane)이 중공형 미세구 외부로 방출됨으로서 가열 도중에 팽창되었던 중공형 미세구의 부피가 다시 줄어들어 기공율이 낮아지는 문제점이 있기 때문이다.
- <56> 상기 팽창 공정은 고분자 세라믹 전구체의 종류에 따라, 고분자 세라믹 전구체의 연화온도와 용융온도 사이 범위의 온도로 가열하는 것이 바람직하다. 팽창 가능한 중공

형 미세구의 팽창이 가능하기 위해서는 고분자 세라믹 전구체의 연화가 필수적이기 때문에 연화온도 이상으로 가열하는 것이 바람직하고, 고분자 세라믹 전구체가 용융되면 성형체의 형상이 유지되기가 어려우므로 상기 팽창 공정은 고분자 세라믹 전구체의 용융 온도 보다 낮은 온도로 가열할 필요가 있다.

<57> 그리고 팽창 공정은 원하는 온도에 도달 한 후, 팽창된 성형체의 부피를 그대로 유지하기 위하여, 즉시 가열기에서 빼내어 상온으로 냉각시켜 연화온도 이하로 온도를 유지하는 것이 바람직하다.

<58> 본 발명에 따른 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 위한 세 번째 공정은 경화공정으로서, 경화공정은 두가지 방법이 가능한데, 첫 번째는 소정 온도로 가열함으로써 경화시키는 방법이고, 두 번째 방법은 경화재를 도포하는 방법이다.

<59> 소정 온도로 가열함으로써 경화시키는 방법에서는, 상기 팽창된 성형체를 대기 또는 불활성 분위기 하에서 소정 온도 및 소정의 시간으로 열처리 하는 공정으로서, 가열 온도 및 시간은 고분자 세라믹 전구체의 종류에 따라 다르다.

<60> 고분자 세라믹 전구체로서, 폴리카보실란 또는 폴리실라잔을 사용하는 경우는, 대기 중 또는 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>)와 같은 불활성 기체 분위기를 사용하여, 150~260℃의 온도 범위에서 1~24시간 열처리하는 것이 바람직하다. 한편 고분자 세라믹 전구체로서 폴리실록센을 사용하는 경우에는, 대기 중에서 80~200℃의 온도 범위에서 3℃/Min 이하의 속도로 가열하여 36~54시간 열처리 하는 것이 바람직하다.

<61> 경화공정의 두 번째 방법으로서 강화재를 사용하는 경우에는, 상술한 바와 같이, 에톡시실란(Ethoxysilanes) 또는 메티메톡시실란(Methymethoxysilanes) 중에서 선택되는

하나 이상의 경화재를 상온에서 팽창된 성형체에 5% 이하로 도포하고, 건조 시키는 공정을 사용하는 것이 바람직하다.

<62> 본 발명에 따른 고기공을 다공질 세라믹스 소재를 제조하기 위한 네 번째 공정은, 상기 경화된 성형체를 대기 또는 불활성 기체 분위기 하에서 가열하여 열분해 하는 공정이다. 상기 열분해 공정에서 성형체 중의 휘발 성분, 예컨대 팽창한 중공형 미세구의 성분, 고분자 세라믹 전구체의 C의 일부, H 등이 휘발되며, 세라믹 성분, 예컨대 Si, O, C, N 등과 첨가된 세라믹스만 남게 된다.

<63> 상기 열분해 공정은 원하는 조성에 따라, 대기 또는 불활성 기체 분위기 하에서 800~1500℃의 온도 범위에서 1~12 시간 열처리할 수 있다. 800℃ 미만의 온도로 열처리 하는 경우, 고분자 세라믹 전구체의 열분해는 이루어지나 소결이 거의 진행되지 않아 강도가 너무 약하고, 1500℃ 보다 높은 온도로 열처리하면 고분자 세라믹 전구체의 열분해 잔유물 중에 존재하는 C성분과 O성분이 반응하여 CO 또는 CO<sub>2</sub>로 휘발하기 때문에 바람직하지 않다.

<64> 열분해 공정 시에 승온 속도는 800℃까지는 5℃/min 미만으로 하는 것이 바람직한데, 이는 그 이상의 승온속도로 올리면, 고분자 세라믹 전구체가 급격하게 열분해되어, 성형체 내에 균열이 발생할 가능성이 크기 때문이다.

<65> 이하, 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 작용을 구체적으로 설명한다.

<66> [실시예 1]

<67> 평균입자크기 44 $\mu$ m 이하인 고분자 세라믹 전구체 분말과 직경 6~12 $\mu$ m의 구형 팽창 가능한 중공형 미세구, 및 세라믹 분말을 출발원료로 준비한다. 상기 팽창 가능한 중공

형 미세구는 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)로 구성된 피막(Shell)과 피막 내부에 팽창의 매개체로서 이소부탄(Isobuthane)을 포함하는 직경 6~12 $\mu$ m의 구형 소재이다.

<68>       상기 원료 혼합물을 표1과 표2에 보여준 것과 같은 원료 혼합비로 폴리에틸렌 볼밀 내에 장입하고, 테프론 볼을 사용하여 12시간 동안 건식 볼밀링 하였다.

<69>       볼밀링된 원료혼합물을 30×30×4mm의 직육면체 형상으로 금형을 사용하여 100kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압성형 함으로서 성형체를 제조하였다.

<70>       상기 직육면체 형상의 성형체를 하기 표 1과 표 2에 보여준 조건으로 팽창공정, 경화공정 및 열분해 공정을 거쳐서 고기공율 다공질 세라믹스를 제조하였다.

<71>       한편 표 1에는 종래의 다공질 세라믹스 소재 제조방법 (미국특허 제5,358,910호)의 세라믹스에 고분자 세라믹 전구체를 혼합하여, 일축가압성형공정과 소결 공정을 거쳐 제조된 다공질 세라믹스의 비교예도 보여준다.

<72>       표 1 과 표 2의 조건으로 제조된 발명예의 전자현미경 사진으로부터 기공크기와 기공밀도 (단위 부피당 기공의 개수) 및 기공율 (소재 전체의 부피에 대한 기공의 부피분율)을 측정하였고, 측정한 결과는 표 3 및 표 4에 나타내었다.

<73>       상기 기공크기는 전자현미경 사진을 이용하여 상분석기(Image-Pro Plus, Media Cybernetics, Inc., Silver Spring, Md, Usa)를 사용하여 측정하였다.

<74>

【표 1】

| 구분<br>시편 No. |   | 원료조합 (중량%)  | 팽창<br>조건<br>(온도) | 경화조건<br>(온도, 시간)                          | 열처리조건<br>(온도, 시간,<br>분위기)  |
|--------------|---|---|------------------|---|----------------------------|
| 비<br>교<br>예  | 1 | SiC 84.85% + 실록센 15% +<br>부틸페록시디메틸헥센<br>(Butylperoxy Dimethylhexane)<br>0.15% | -                | -   | 1600℃, 1hr, Ar             |
|              | 2 | SiC 89.9% + 실록센 10%<br>+ 부틸페록시디메틸헥센<br>(Butylperoxy Dimethylhexane)<br>0.1%   | -                | -   | 2000℃, 1hr, Ar             |
| 발<br>명<br>예  | 3 | 미세구* 30% + SiC 20%<br>+ 폴리카보실란 20%<br>+ 폴리실록센 30%                             | 200℃             | 80℃, 24hr<br>+ 110℃, 12hr<br>+ 180℃, 12hr | 1500℃, 1hr, Ar             |
|              | 4 | 미세구 40% + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 30%<br>+ 폴리실라잔 30%                   | 180℃             | 250℃, 12hr                                | 1450℃, 3hr, N <sub>2</sub> |
|              | 5 | 미세구 50% + SiO <sub>2</sub> 20%<br>+ 폴리실록센 30%                                 | 140℃             | 80℃, 24hr<br>+ 110℃, 24hr<br>+ 180℃, 2hr  | 1100℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 6 | 미세구 60% + ZrO <sub>2</sub> 10%<br>+ 폴리실록센 30%                                 | 150℃             | 80℃, 24hr<br>+ 110℃, 24hr<br>+ 180℃, 2hr  | 1200℃, 1hr, Air            |
|              | 7 | 미세구 70% + SiO <sub>2</sub> 10%<br>+ 폴리실록센 20%                                 | 130℃             | 80℃, 36hr<br>+ 190℃, 6hr                  | 1300℃, 1hr, Air            |
|              | 8 | 미세구 55% + SiO <sub>2</sub> 10%<br>+ 폴리실록센 35%                                 | 140℃             | 80℃, 24hr<br>+ 110℃, 24hr<br>+ 180℃, 2hr  | 1100℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 9 | 미세구 65% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%<br>+ 폴리카보실란 30%                   | 195℃             | 180℃, 24hr                                | 1500℃, 6hr, Ar             |

\*팽창 가능한 중공형 미세구

【표 2】

| 구분<br>시편 No. | 원료조합 (중량%)   | 팽창<br>조건<br>(온도) | 경화조건                     | 열처리조건<br>(온도, 시간, 분위기)     |
|--------------|--|------------------|--------------------------|----------------------------|
| 발<br>명<br>예  | 10 미세구* 80%<br>+ 폴리실록센 20%                                     | 135℃             | 3% 에톡시실란                 | 1400℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 11 미세구 70%<br>+ 폴리실록센 30%                                      | 135℃             | 2% 에톡시실란                 | 1400℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 12 미세구 60%<br>+ 폴리실록센 40%                                      | 135℃             | 2% 에톡시실란                 | 1400℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 13 미세구 50%<br>+ 폴리실록센 50%                                      | 135℃             | 2% 에톡시실란                 | 1400℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 14 미세구 40%<br>+ 폴리실록센 60%                                      | 135℃             | 2% 에톡시실란                 | 1400℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 15 미세구 54% + MgO 10%<br>+ 폴리실록센 36%                            | 155℃             | 2% 에톡시실란                 | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 16 미세구 36% + SiO <sub>2</sub> 10%<br>+ 폴리실록센 54%               | 155℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 17 미세구 32% + SiO <sub>2</sub> 20%<br>+ 폴리실록센 48%               | 155℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 18 미세구 28% + SiO <sub>2</sub> 30%<br>+ 폴리실록센 42%               | 155℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 19 미세구 24% + SiO <sub>2</sub> 40%<br>+ 폴리실록센 36%               | 155℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 20 미세구 20% + SiO <sub>2</sub> 50%<br>+ 폴리실록센 30%               | 155℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 21 미세구 20% + MoSi <sub>2</sub> 50%<br>+ 폴리실록센 30%              | 165℃             | 2% 메티메톡시실란               | 950℃, 1hr, Ar              |
|              | 22 미세구 35% + WC 30%<br>+ 폴리실록센 35%                             | 110℃             | 1% 메티메톡시실란               | 1100℃, 1hr, Ar             |
|              | 23 미세구 35% + TiC 30%<br>+ 폴리실록센 35%                            | 125℃             | 2% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 24 미세구 35% + SiC 30%<br>+ 폴리실록센 35%                            | 135℃             | 4% 메티메톡시실란               | 800℃, 1hr, Ar              |
|              | 25 미세구 35% + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 30%<br>+ 폴리실록센 35% | 145℃             | 5% 메티메톡시실란               | 1300℃, 1hr, N <sub>2</sub> |
|              | 26 미세구 35% + TiN 30%<br>+ 폴리카보실란 35%                           | 200℃             | 150℃, 24hr               | 1400℃, 2hr, N <sub>2</sub> |
|              | 27 미세구 40% + AlN 20%<br>+ 폴리실라잔 10%<br>+ 폴리실록센 30%             | 195℃             | 80℃, 24hr<br>+ 260℃, 6 H | 1500℃, 3hr, N <sub>2</sub> |

&lt;76&gt; 【표 3】

| 구분<br>시편 No. |   | 기공율 (%) | 기공크기<br>( $\mu\text{m}$ ) | 기공밀도<br>(개/ $\text{cm}^2$ ) |
|--------------|---|---------|---------------------------|-----------------------------|
| 비<br>교<br>예  | 1 | 34      | 1~40                      | $5 \times 10^7$             |
|              | 2 | 38      | 2~45                      | $3 \times 10^7$             |
| 발<br>영<br>예  | 3 | 60      | 10~20                     | $1 \times 10^9$             |
|              | 4 | 64      | 10~20                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 5 | 65      | 10~22                     | $3 \times 10^9$             |
|              | 6 | 75      | 10~20                     | $5 \times 10^9$             |
|              | 7 | 88      | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 8 | 87      | 15~30                     | $3 \times 10^9$             |
|              | 9 | 84      | 8~20                      | $5 \times 10^9$             |

&lt;77&gt;

【표 4】

| 구분<br>시편 No. | 기공율 (%) |    | 기공크기<br>( $\mu\text{m}$ ) | 기공밀도<br>(개/ $\text{cm}^3$ ) |
|--------------|---------|----|---------------------------|-----------------------------|
|              |         |    |                           |                             |
| 발<br>포<br>예  | 10      | 93 | 10~24                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 11      | 90 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 12      | 82 | 10~25                     | $3 \times 10^9$             |
|              | 13      | 65 | 7~25                      | $1 \times 10^9$             |
|              | 14      | 63 | 8~25                      | $4 \times 10^9$             |
|              | 15      | 70 | 10~25                     | $1 \times 10^9$             |
|              | 16      | 69 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 17      | 65 | 8~25                      | $2 \times 10^9$             |
|              | 18      | 67 | 10~22                     | $3 \times 10^9$             |
|              | 19      | 62 | 10~22                     | $1 \times 10^9$             |
|              | 20      | 61 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 21      | 68 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 22      | 70 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 23      | 65 | 10~25                     | $1 \times 10^9$             |
|              | 24      | 71 | 8~20                      | $2 \times 10^9$             |
|              | 25      | 67 | 10~25                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 26      | 69 | 12~22                     | $2 \times 10^9$             |
|              | 27      | 60 | 10~20                     | $3 \times 10^9$             |

&lt;78&gt; [실시예 2]

<79> 평균입자크기  $44\mu\text{m}$  이하인 폴리실록센 고분자 세라믹 전구체 분말과 직경  $6\sim 12\mu\text{m}$ 의 구형 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 출발원료로 준비한다. 상기 팽창 가능한 중공형 미세구는 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)로 구성된 피막(Shell)과 피막 내부에 팽창의 매개체로서 이소펜탄(Iospentane)을 포함하는 직경  $6\sim 12\mu\text{m}$ 의 구형 소재이다.

- <80>       상기 원료 혼합물을 표5에 보여준 것과 같은 원료 혼합비로 폴리에틸렌 볼밀 내에 장입하고, 상기 원료의 중량과 동일한 중량의 에탄올을 용매로서 첨가한 후, 테프론 볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀링 하였다.
- <81>       볼밀링된 원료 혼합물의 슬러리를 배기가 잘 되는 곳에서 건조한 후, 30×80×4mm의 직육면체 형상으로 금형을 사용하여 150kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압성형 함으로서 성형체를 제조하였다.
- <82>       상기 직육면체 형상의 성형체를 표5에 보여준 조건으로 팽창 공정, 경화 공정 및 열분해 공정을 거쳐서 고기공을 다공질 세라믹스를 제조하였다.
- <83>       표5의 조건으로 제조된 발명예의 전자현미경 사진으로부터 기공크기와 기공밀도 (단위 부피당 기공의 개수) 및 기공율 (소재 전체의 부피에 대한 기공의 부피 분율)을 측정하였고, 측정한 결과는 표6에 나타내었다. 상기 기공 크기는 전자현미경 사진을 이용하여 상분석기 (Image-Pro Plus, Media Cybernetics, Inc., Silver Spring, Md, Usa)를 사용하여 측정하였다.
- <84>

【표 5】

| 구분<br>시편 No. |    | 원료조합 (중량%)   | 팽창<br>조건<br>(온도) | 경화조건<br>(온도, 시간)                         | 열처리조건<br>(온도, 시간, 분위기)     |
|--------------|----|--|------------------|--|----------------------------|
| 발<br>명<br>예  | 28 | 미세구* 60% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15%<br>+ 폴리실록센 25% | 145℃             | 80℃, 24hr<br>+ 120℃, 24hr<br>+ 150℃, 6hr | 1300℃, 1hr, Ar             |
|              | 29 | 미세구 60% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% +<br>폴리실록센 30%  | 145℃             | 80℃, 24hr<br>+ 120℃, 24hr<br>+ 200℃, 6hr | 1450℃, 3hr, N <sub>2</sub> |
|              | 30 | 미세구 60% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15% +<br>폴리실록센 25%  | 135℃             | 80℃, 24hr<br>+ 120℃, 24hr                | 1100℃, 6hr, Air            |
|              | 31 | 미세구 60% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15% +<br>폴리실록센 25%  | 125℃             | 80℃, 24hr<br>+ 120℃, 24hr<br>+ 180℃, 6hr | 1200℃, 4hr, Air            |
|              | 32 | 미세구 60% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15% +<br>폴리실록센 25%  | 115℃             | 80℃, 24hr<br>+ 110℃, 24hr<br>+ 160℃, 6hr | 1400℃, 1hr, Air            |

\*팽창 가능한 중공형 미세구

<85> 【표 6】

| 구분<br>시편 No. |    | 기공율 (%) | 기공크기<br>(μm) | 기공밀도<br>(개/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|----|---------|--------------|------------------------------|
| 발<br>명<br>예  | 28 | 90      | 15~30        | 1×10 <sup>9</sup>            |
|              | 29 | 84      | 15~25        | 2×10 <sup>9</sup>            |
|              | 30 | 69      | 10~20        | 6×10 <sup>9</sup>            |
|              | 31 | 67      | 10~20        | 4×10 <sup>9</sup>            |
|              | 32 | 61      | 12~25        | 3×10 <sup>9</sup>            |

**【발명의 효과】**

- <86>      이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 고기공율 다공질 세라믹스 소재 제조 방법 및 고기공율 다공질 세라믹스 소재는 팽창 가능한 중공형 미세구를 사용함으로써, 소재 전체에 걸쳐 균일하게 분포하며 균일한 크기를 갖는 기공이 형성되고, 기공률이 60% 이상으로 고기공률을 가지며, 기공밀도가  $10^9$ 개/ $\text{cm}^3$  이상을 갖는 고기공율 다공질 세라믹스 소재를 제조할 수 있다.
- <87>      또한, 압력 용기를 사용할 필요가 없고, 대기압에서 전 공정이 이루어지며, 열처리 온도가  $1500^\circ\text{C}$  이하로 비교적 저온이어서 경제적이라는 장점이 있다.
- <88>      본 발명에 따른 고기공율 다공질 세라믹스 소재는, 통상의 다공질 세라믹스 소재에 비하여 기공율이 높고, 기공 밀도가 높아서, 각종 고온용 구조재료, 고온로용 치구(Kiln Furniture), 방탄재료, 충격흡수재, 단열재료, 내화물, 경량 구조재 등의 분야에 적합하게 응용하여 쓰일 수 있는 효과가 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

고분자 세라믹 전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구 및 세라믹 분말을 균일하게 혼합하고 이를 성형하여 성형체를 제조하는 단계와;

상기 성형체를 가열하여 팽창시키는 단계와;

상기 팽창된 성형체를 경화시키는 단계와;

상기 경화된 성형체를 가열하여 열분해하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 2】**

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹 분말은  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$  중에서 선택되는 하나 이상의 물질 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 3】**

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹분말은 출발원료 전체 중량의 50% 이하가 되도록 포함되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 4】**

고분자 세라믹 전구체 분말과 팽창 가능한 중공형 미세구를 균일하게 혼합하고 이를 성형하여 성형체를 제조하는 단계와;

상기 제조된 성형체를 가열하여 성형체를 팽창시키는 단계와;

상기 팽창된 성형체를 경화시키는 단계와;

상기 경화된 성형체를 가열하여 열분해하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 5】**

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 성형체를 팽창시키는 단계는 상기 고분자 세라믹 전구체의 연화온도와 용융온도 사이의 온도범위인 110~200℃로 가열하여 팽창 가능한 미세구를 팽창시키는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 6】**

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 이용되는 고분자 세라믹 전구체는 폴리카보실란, 폴리실록센, 폴리실라잔 중에서 선택되는 하나 이상의 물질 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 7】**

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 고분자 세라믹 전구체 분말은 출발원료 전체 중량의 20% 이상 포함되는 것을 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 8】**

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 팽창 가능한 중공형 미세구는 출발원료 전체 중량의 20% 이상 포함되는 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 9】**

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,

상기 이용되는 팽창 가능한 중공형 미세구는 폴리메틸메스아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)로 구성된 피막(Shell)과, 상기 피막 내부공간에 팽창의 매개체로서 이소부탄(Isobuthane) 또는 이소펜탄(Iospentane) 기체가 포함된 평균직경 6~12  $\mu\text{m}$ 의 중공형 구형소재인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공을 다공질 세라믹스의 제조방법.

**【청구항 10】**

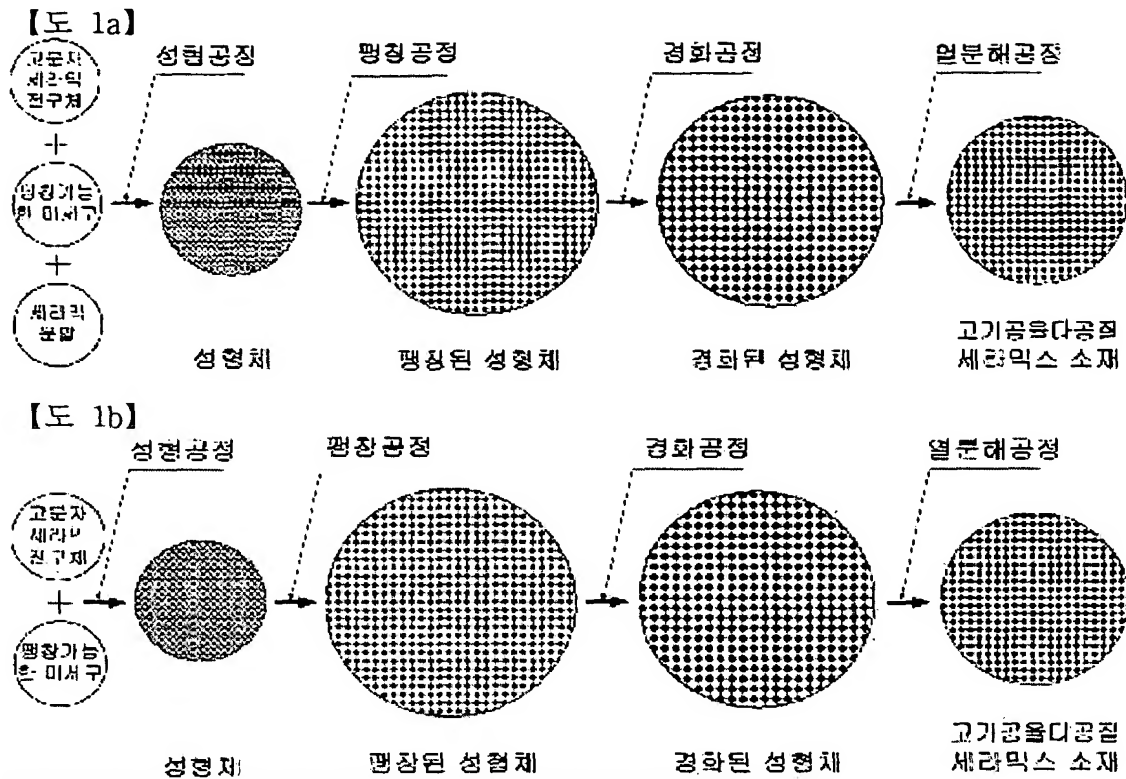
청구항 1 또는 청구항 4 또는 청구항 9에 있어서,

상기 이용되는 팽창 가능한 중공형 미세구는 대기압에서 110~200℃로 가열하면 피막은 연화되고, 내부의 기체상의 부피가 팽창하여 평균직경 10~50 $\mu$ m의 중공형 구형소재로 팽창하는 것을 특징으로 팽창 가능한 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스의 제조방법.

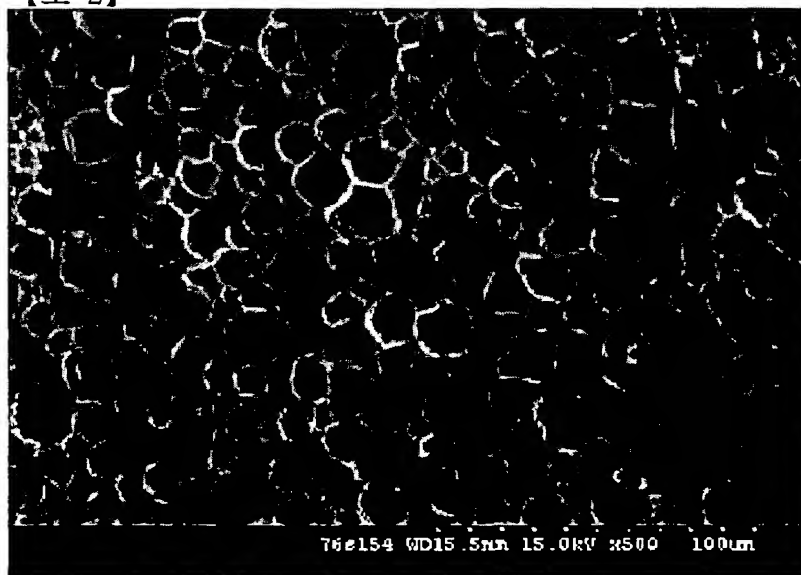
【청구항 11】

청구항 1 또는 청구항 4의 제조방법에 의하여 제조되어 기공율이 60% 이상이고, 기공밀도가 10<sup>9</sup>개/cm<sup>3</sup> 이상인 것을 특징으로 하는 팽창 가능한 중공형 미세구와 고분자 세라믹 전구체로부터 제조되는 고기공율 다공질 세라믹스.

【도면】



【도 2】



【도 3】

